

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Johannes RUWWE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: PROCESS FOR CONTINUOUSLY PREPARING ACETALS OF ALPHA,BETA-DICARBONYL COMPOUNDS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

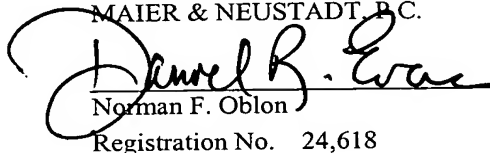
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Germany	103 12 562.0	March 21, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

Daniel R. Evans  
Registration No. 55,868



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 12 562.0

**Anmeldetag:** 21. März 2003

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung  
von Acetalen von  $\alpha, \beta$ -Dicarbonylverbindungen

**IPC:** C 07 C, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Mai 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wehner

## Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetalen von $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Acetalen von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen.

Acetale von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen des Typs  $(R''O)_2CR'CR''(OR'')_2$  (I) wie zum Beispiel die des Glyoxals können als Vernetzer (cross-linker) für Faserwerkstoffe aus Polyvinylalkohol oder bei der Verarbeitung von Cellulose, Papier, Leder und Baumwolle eingesetzt werden. Solche Verbindungen können ebenfalls als Hilfsmittel in der Aufbereitung von Erzen verwendet werden.

Eine Anwendung von Acetalen des Glyoxals als Zusatzstoff in Diesel und Benzin ist in DE 199 20 270 beschrieben.

Eine weitere Anwendung ist in WO 02 20 446 angegeben, die eine elektrochemische Darstellung von Orthocarbonsäureestern aus Acetalen von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen beschreibt.

Acetale von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen können durch Reaktion von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen mit Alkoholen hergestellt werden. Diese Reaktionen sind üblicherweise säurekatalysiert.



Für das Beispiel des Glyoxals ( $R, R' = H$ ) sind solche Verfahren in diskontinuierlicher Fahrweise zum Beispiel in US 2 360 959, GB 559 362, US 2 360 957, US 2 361 456, SU 434 078, US 5 191 127 sowie in J. Org. Chem. (1972), 37, 1276; J. Org. Chem. (1973), 38, 556; J. Org. Chem. (1974), 39, 1772 und Recueil des Travaux Chimique des Pays-Bas (1990), 109, 15 beschrieben. Das entstehende Reaktionswasser sowie das als Lösemittel eingesetzte Wasser werden durch Co-destillation mit dem eingesetzten Alkohol beziehungsweise durch azeotrope Destillation mit einem zusätzlichen Stoff (Schleppmittel) entfernt.

Der Nachteil der beschriebenen Verfahren liegt in den schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten, den teilweise mäßigen Ausbeuten insbesondere bei der Verwendung von niedrig siedenden Alkoholen wie Methanol oder Ethanol ( $R'' = Me, Et$ ) und teilweise unbefriedigender Selektivität.

Analoge Reaktionen mit höheren homologen  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen werden zum Bei-

spiel in Bull. Soc. Chim. Fr. (1976), 3 - 4, 601 oder J. Chem. Soc., Perkin Trans. II (1972), 4, 357 beschrieben. In US 2 421 559 und EP 0 704 422 werden genannte Verbindungen I ( $R = H$ ,  $R' = \text{Methyl}$ ,  $R'' = \text{Methyl, Butyl}$ ) als unerwünschte Nebenprodukte bei der Synthese von Methylglyoxaldialkylacetalen ( $\text{Me-CO-CH(OR'')}_2$ ) genannt.

5

Die Herstellung der Acetale von  $\alpha, \beta$ -Dicarbonylverbindungen des Typs  $(R''O)_2C(R)C(R')C(OR'')_2$  durch Umsetzung von  $\alpha, \beta$ -Dicarbonylverbindungen mit Alkoholen durch saure Katalyse kann durch Zugabe von wasserentziehenden Mitteln beschleunigt werden. Dieses hat jedoch den Nachteil, dass zusätzliche Stoffe, wie zum Beispiel Trimethylsilylchlorid (Synthesis (1983), 203) oder Trimethylorthoformiat (J. Org. Chem. (1996), 61, 3897), in den Prozess mit aufgenommen werden müssen, was die Wirtschaftlichkeit eines solchen Verfahrens erheblich mindert.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Acetalen von  $\alpha, \beta$ -Dicarbonylverbindungen, speziell des Glyoxaltetraethylacetals (I;  $R, R' = H$ ,  $R'' = \text{Ethyl}$ ) besteht in der Umsetzung von Ethanol mit  $\text{NOCl}$ , wie es in US 3 130 234 beschrieben ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass lediglich dieses beschriebene Derivat zugänglich ist und dass mit dem schlecht verfügbaren Nitrosylchlorid umgegangen werden muss.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Angabe eines Verfahrens zur Herstellung von Acetalen von  $\alpha, \beta$ -Dicarbonylverbindungen, welches insbesondere im technischen Maßstab unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten vorteilhaft anzuwenden ist und darüber hinaus die Nachteile der Verfahren des Standes der Technik vermeidet.

25

Die Aufgabe wird gelöst, indem in einem kontinuierlich geführten Verfahren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden



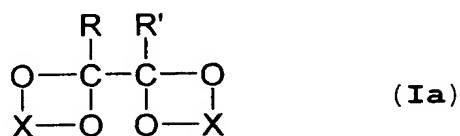
worin

30

$R$  und  $R'$  unabhängig voneinander für  $H$ , (C1-C8)-Alkyl, (C3-C8)-cyclo-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl, (C2-C8)-Alkinyl, (C6-C18)-Aryl und

$R''$  unabhängig voneinander für (C1-C8)-Alkyl, (C3-C8)-cyclo-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl, (C2-C8)-Alkinyl oder aber für eine Kette  $X$ , wobei  $X$  die Bedeutung einer (C2-C12)-Alkylenkette

oder (C2-C12)-Alkenylenkette hat, die die beiden Sauerstoffatome des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms und/oder die beiden Sauerstoffatome des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms miteinander verknüpft, (Acetale (Ia))



steht,

indem man Verbindungen des Typs  $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$ , wobei R und R' die zuvor genannten Bedeutungen haben, mit einwertigen Alkoholen des Typs  $\text{R}''\text{OH}$  oder zweiwertigen Alkoholen des Typs  $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}$  (Glykole, Diole), wobei R'' und X die zuvor genannten Bedeutungen haben, in einer Apparatur, die eine kontinuierliche Reaktion im Gegenstromprinzip zulässt, zur Reaktion bringt.

Überraschenderweise können die erwünschten Produkte in guten Ausbeuten und Reinheiten mit guten Raum-Zeit-Ausbeuten isoliert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)  $(\text{R}''\text{O})_2\text{CRCR}'(\text{OR}'')_2$  gemäß Anspruch 1.

Die Reaktion wird vorteilhafterweise so gefahren, dass eine  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$ , entweder als Reinstoff oder in Form einer Lösung in Wasser oder einem organischen Lösemittel wie zum Beispiel einem Alkohol, Amid, Ester, Ether, aliphatischen, aromatischen Kohlenwasserstoff oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff, in eine Gegenstromapparatur wie zum Beispiel eine Reaktionskolonne, einen Dünnschichtverdampfer, einen Fallfilmverdampfer oder eine Rührkesselskaskade eingespeist wird, während gleichzeitig ein einwertiger Alkohol  $\text{R}''\text{OH}$  oder zweiwertiger Alkohol  $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}$  vorzugsweise in gasförmiger Form in diese Apparatur eingespeist wird, derart, dass der aufsteigende Dampf des Alkohols  $\text{R}''\text{OH}$  beziehungsweise  $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}$  der ablaufenden  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $\text{R}-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}'$  beziehungsweise deren Lösung in einem Lösemittel entgegen strömt.

Es ist jedoch auch möglich, den Alkohol  $\text{R}''\text{OH}$  oder  $\text{HO}-\text{X}-\text{OH}$  in flüssiger Form einzuspeisen

und ihn erst in der Apparatur zu verdampfen.

Je nach Flüchtigkeit der Zielverbindung  $(R''O)_2CRCR'(OR'')_2$  und dem Siedepunkt des eingesetzten Alkohols  $R''OH$  oder  $HO-X-OH$  wird das Produkt mit dem Destillat oder mit dem Sumpfablauf der eingesetzten Apparatur erhalten und kann mittels Destillation aufgereinigt werden.

Die Reaktion kann in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Katalysators erfolgen, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere in Gegenwart einer Protonen- oder einer Lewis-Säure. Dieser Katalysator kann entweder in gasförmiger Form mit dem eingesetzten einwertigen Alkohol  $R''OH$  oder dem zweiwertigen Alkohol  $HO-X-OH$  oder aber in gelöster Form zusammen mit der eingesetzten  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$  zugeführt werden. Mögliche Katalysatoren sind zum Beispiel Sulfonsäuren, Schwefelsäure, Salzsäure, Hydrogensulfate oder Carbonsäuren. Ebenfalls ist es möglich, heterogene Katalysatoren, wie zum Beispiel Ionentauscher, Montmorillonite, oder saure Oxide einzusetzen, die entweder an der Wandung der Apparatur befestigt sind oder aber in Form einer katalytisch aktiven Packung eingebracht werden.

Die Reaktionstemperatur beträgt 20 bis 250 °C, vorzugsweise 50 bis 200 °C, besonders bevorzugt 60 bis 150 °C. Es ist möglich, die Reaktion ohne externe Kühlung oder Beheizung durchzuführen, wobei die Temperatur sich über die Siedetemperatur des eingesetzten Alkohols  $R''OH$  oder  $HO-X-OH$  beim eingestellten Druck und der Temperatur der entgegenströmenden  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$  beziehungsweise deren Lösung einstellt. Es ist ebenfalls möglich die verwendete Apparatur zu kühlen oder zu heizen. Weiterhin können die zugeführten Stoffströme ebenfalls gekühlt oder beheizt werden.

Die Reaktion wird bei Drucken von 20 mbar bis 20 bar, vorzugsweise von 500 mbar bis 5 bar durchgeführt. Besonders bevorzugt wird der Druckbereich von 1 bis 3 bar.

Das molare Verhältnis der aufgegebenen Stoffströme zwischen der  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$  und dem einwertigen Alkohol  $R''OH$  kann zwischen 1 : 2 und 1 : 2000 liegen, bevorzugt sind Verhältnisse zwischen 1 : 4 und 1 : 80, ganz besonders bevorzugt sind Verhältnisse zwischen 1 : 8 und 1 : 20.

Das molare Verhältnis der aufgegebenen Stoffströme zwischen der  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$  und dem zweiwertigen Alkohol  $HO-X-OH$  kann zwischen 1 : 1 und 1 : 1000 liegen, bevorzugt sind Verhältnisse zwischen 1 : 2 und 1 : 40, ganz besonders bevorzugt sind Verhältnisse zwischen 1 : 4 und 1 : 10.

5

Als bevorzugte  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen werden Verbindungen der allgemeinen Formel  $R-CO-CO-R'$ , bei denen R und R' unabhängig voneinander für H, (C1-C8)-Alkyl, (C3-C8)-cyclo-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl, (C2-C8)-Alkinyl oder (C6-C18)-Aryl steht, eingesetzt. Bevorzugt sind jedoch Verbindungen, bei denen R und R' unabhängig voneinander für H oder (C1-C8)-Alkyl stehen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R und R' für H oder Methyl stehen, wobei R und R' unabhängig voneinander sind, insbesondere also die Verbindungen Diacyl, Glyoxal oder Methylglyoxal.

15

Als bevorzugte Alkohole werden einwertige Alkohole der allgemeinen Formel  $R''OH$ , bei denen  $R''$  für (C1-C8)-Alkyl, (C3-C8)-cyclo-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl oder (C2-C8)-Alkinyl steht, eingesetzt. Ebenfalls können als Alkohole zweiwertige Alkohole der allgemeinen Formel  $HO-X-OH$  eingesetzt werden, wobei X für eine (C2-C12)-Alkylenkette oder eine (C2-C12)-Alkenylenkette steht. Insbesondere bevorzugte Verbindungen sind Alkohole der Formel  $R''OH$ , bei denen  $R''$  für (C1-C8)-Alkyl steht, ganz besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, 2-Butanol und 2-Methyl-1-propanol. Es können auch Mischungen von Alkoholen eingesetzt werden.

20

25

Die nach dem beschriebenen Verfahren anfallenden Destillate und Sumpfabläufe enthalten in Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften der Produkte und Edukte in variierenden Konzentrationen folgende Verbindungen:

30

$(R''O)_2CRCR'(OR'')_2$  (I),  $(R''O)_2CR-CO-R'$ ,  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$ , Wasser, eventuell nicht umgesetzte  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$ , für den Fall R, R' = H (Glyoxal) eventuell oligomere Nebenprodukte sowie 2-Hydroxyessigsäuremethylester und 2-Hydroxyessigsäure, aus denen die Zielverbindung durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Destillation isoliert werden kann.

Um besonders wirtschaftliche Prozesse realisieren zu können, sollten der aus diesen Destillationen zurück gewonnene Alkohol  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  und die halbacetalisierte

Verbindung  $(R''O)_2CR-CO-R'$  in den Prozess zurückgeführt werden, wobei der Alkohol  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  wiederum in gasförmiger Form in die verwendete Apparatur eingespeist wird, und das halbacetalisierte Produkt  $(R''O)_2CR-CO-R'$  zusammen mit der  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$  derart in die Apparatur eingespeist wird, dass ein Gegenstromprinzip erhalten bleibt.

Bevorzugt sind dabei Prozesse, die derart gefahren werden, dass an einer weiter unten liegenden Eintrittsstelle einer vertikalen Gegenstromapparatur ein einwertiger Alkohol  $R''OH$  oder ein zweiwertiger Alkohol  $HO-X-OH$  in gasförmiger Form eindosiert wird und gleichzeitig an einer weiter oben liegenden Eintrittsstelle dieser Apparatur eine  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung  $R-CO-CO-R'$  in Substanz oder in Lösung eingefahren wird, so dass der anfallende Sumpfablauf das gewünschte Acetal  $(R''O)_2CR-CR'(OR'')_2$  (I) und gegebenenfalls das halb acetalisierte Produkt  $(R''O)_2CR-CO-R'$  sowie den eingesetzten Alkohol  $R''OH$  oder  $HO-X-OH$  enthält, während das Destillat nur aus dem Alkohol  $R''OH$  oder  $HO-X-OH$  und Wasser besteht. Der Sumpfablauf und das Destillat werden getrennt in weiteren Destillationsapparaten aufgearbeitet. Soweit eine ausreichende Aufreinigung möglich ist, werden neben dem Zielprodukt noch die Verbindungen  $(R''O)_2CR-CO-R'$  und  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  in möglichst reiner Form zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt.

Ganz besonders bevorzugt sind Verfahren, bei denen neben der Herstellung des Produktes  $(R''O)_2CR-CR'(OR'')_2$  (I) auch die Aufarbeitung des anfallenden Sumpfablaufes und des Destillates mittels eines kontinuierlichen Prozesses vorgenommen wird.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan

In eine beheizbare 1m-Kolonne (Durchmesser 29mm) mit Drahtgeflechteinsätzen wurde am Kopf eine wässrige Glyoxal-Lösung (40 Gew.-%), die mit einer kleinen Menge einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Methanol versetzt wurde, über eine Pumpe eindosiert. Gleichzeitig wurde am untersten Boden der Kolonne gasförmiges Methanol eingespeist. Am Kopf der Kolonne wurde ein Destillat-Gemisch aus Wasser und Methanol aufgefangen, am Sumpfablauf wurde ein Gemisch aus 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 2,2-Dimethoxyacetaldehyd und Methanol



aufgefangen. Das Kopffdestillat, bestehend aus Wasser und Methanol, wurde an einer weiteren Kolonne aufdestilliert, wobei das Methanol zurückgeführt, wieder verdampft und in den untersten Eintritt der Kolonne eingespeist wurde. Die Rückgewinnung des Methanols kann ebenfalls an der Reaktionskolonne geschehen, wenn oberhalb der Dosierstelle der Glyoxal-Lösung noch eine weitere Kolonne, die über einen Seitenabzug verfügt, eingesetzt wird. Das ablaufende Gemisch bestehend aus 1,1,2,2-Tetramethoxyethan (TME), 2,2-Dimethoxyacetaldehyd und Methanol wurde ebenfalls an einer weiteren Kolonne destillativ aufgearbeitet, wobei die leichtersiedenden Komponenten Methanol und 2,2-Dimethoxyacetaldehyd in den Prozess zurückgeführt wurden. Methanol wurde wiederum verdampft und am Boden der Kolonne eingespeist, 2,2-Dimethoxyacetaldehyd konnte der wässrigen Glyoxal-Lösung zugegeben und mit dieser am Kopf der Kolonne eingespeist werden. Die Glyoxal- und Methanol-Dosierung wurde so gewählt, dass Verhältnisse von Glyoxal zu Methanol von 1 mol : 4 mol bis zu 1 mol : 18 mol vorlagen. Die Kolonne wurde entweder unbeheizt gefahren oder bis zu einer Temperatur von 160 °C beheizt.

Die folgende Tabelle gibt die Ergebnisse unterschiedlicher Fahrweisen wieder:

Nr	Verhältnis Glyoxal : MeOH [mol : mol]	Temp. [°C]	Dosierung Glyoxal [mol/h]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute TME [g (%)]
1	1 : 4	90	0,17	8	112 (55 %)
2	1 : 8	90	0,17	8	138 (68 %)
3	1 : 12	100	0,46	4	226 (82 %)
4	1 : 12	90	0,25	8	276 (92 %)
5	1 : 18	100	0,17	8	161 (79 %)
6	1 : 18	90	0,17	8	169 (83 %)

#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

##### Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan

Die unter Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde so betrieben, dass am Kopf der Kolonne 174 g eines Gemisches eindosiert wurden, welches aus 1,16 mol Glyoxal, 0,04 mol 2,2-Dimethoxyacetaldehyd, einer kleinen Menge p-Toluolsulfonsäure sowie aus Methanol und Wasser bestand. Gleichzeitig wurde am Boden der Kolonne gasförmiges Methanol eingeleitet.

Die Kolonne wurde beheizt. Nach der kompletten Dosierung wurde der Sumpfablauf neutralisiert und mittels Vakuumdestillation aufgearbeitet. Es wurden 162 g (1,08 mol, 90 % bez. auf Glyoxal und 2,2-Dimethoxyacetaldehyd) 1,1,2,2-Tetramethoxyethan isoliert.

5 Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

Darstellung von 1,1,2,2-Tetraethoxyethan

Die unter Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde so betrieben, dass am Kopf der Kolonne eine 40 %ige wässrige Glyoxal-Lösung, die mit einer kleinen Menge einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Ethanol versetzt wurde, so eingespeist wurde, dass die Belastung 0,17 mol Glyoxal pro Stunde betrug. Am Boden der Kolonne wurde gasförmiges Ethanol mit einer Dosierung von 2 mol/h eingespeist. Die Kolonne wurde beheizt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde der Sumpfablauf der Kolonne, der aus 1,1,2,2-Tetraethoxyethan, Ethanol und Spuren von 2,2-Diethoxyacetaldehyd bestand, destillativ aufgearbeitet, wobei sich 65 g (0,32 mol; 62 %) 1,1,2,2-Tetraethoxyethan isolieren ließen.

15

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

Darstellung von 1,1,2,2-Tetrapropoxyethan

Die unter Beispiel 1 beschriebene Apparatur wurde so betrieben, dass am Kopf der Kolonne eine 40 %ige wässrige Glyoxal-Lösung, die mit einer kleinen Menge einer Lösung von p-Toluolsulfonsäure in n-Propanol versetzt wurde, so eingespeist wurde, dass die Belastung 0,17 mol Glyoxal pro Stunde betrug. Am Boden der Kolonne wurde gasförmiges n-Propanol mit einer Dosierung von 2 mol/h eingespeist. Die Kolonne wurde beheizt. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden wurde der Sumpfablauf der Kolonne, der aus 1,1,2,2-Tetrapropoxyethan, n-Propanol und ca. 1 % 2,2-Dipropoxyacetaldehyd bestand, mittels Vakuumdestillation aufgearbeitet, wobei sich 48 g (0,19 mol; 54 %) 1,1,2,2-Tetrapropoxyethan isolieren ließen.

20  
25

Beispiel 5 (erfindungsgemäß):

Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan

In eine beheizbare 1m-Kolonne (Durchmesser 29 mm), gefüllt mit Kugeln mit einem Durchmesser von 5 mm des Katalysators KA-3 (Süd-Chemie) wurde am Kopf eine 40 %ige wässrige Glyoxal-Lösung mit einer Dosierate von 0,17 mol/h eindosiert. Am Boden der Kolonne wurde gleichzeitig gasförmiges Methanol eingespeist. Während der gesamten Reaktion wurde die Apparatur unter Stickstoff als Schutzgas betrieben. Die Kolonne wurde beheizt. Am Kopf der

30

Kolonne wurde ein Gemisch aus Wasser und Methanol aufgefangen. Der Sumpfablauf der Kolonne bestand aus einem Gemisch aus 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 2,2-Dimethoxyacetaldehyd, 2-Hydroxyessigsäuremethyl-ester, 2-Hydroxyessigsäure und Methanol. Die Apparatur wurde 4 Stunden betrieben, der Sumpfablauf wurde gaschromatographisch untersucht. Gemäß Analyse lagen 11 g (0,07mol, 11 %) 1,1,2,2-Tetramethoxyethan vor.

#### Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel):

##### Darstellung von 1,1,2,2-Tetramethoxyethan

In einem 4-l-Vierhalskolben mit Tropftrichter, Rührer und einer Kolonne, bei der Destillat über Kopf und über einen Seitenabzug entnommen werden konnte, wurden 100 g Methanol, 1 269 g (8,74 mol) einer 40 %igen wässrigen Glyoxal-Lösung und 70 g p-Toluolsulfonsäure vorgelegt. Aus diesem Ansatz wurde derart ein Gemisch aus Wasser und Methanol abdestilliert, dass über den Seitenabzug der Kolonne Wasser und Methanol und über Kopf reines Methanol entnommen wurde, welches dem Sumpf wieder zugeführt wurde. Die über den Seitenabzug entfernte Methanolmenge wurde per Gaschromatographie bestimmt und im Sumpf durch frisches Methanol ersetzt. Nach einer Reaktionszeit von 11 Stunden ließ sich im Sumpf die Bildung eines Gemisches bestehend aus 12,1 % 1,1,2,2-Tetramethoxyethan, 2,2-Dimethoxyacetaldehyd, Wasser, Methanol und einiger hochsiedender Komponenten nachweisen. Aus diesem Gemisch ließen sich destillativ 126 g 1,1,2,2-Tetramethoxyethan isolieren (0,84mol, 10 %).

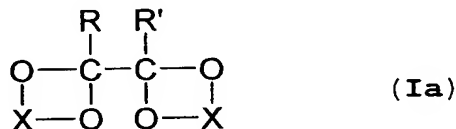
25

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Acetalen von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel  $(R''O)_2CRCR'(OR'')_2$  (I), worin

5 R und R' unabhängig voneinander für H, (C1-C8)-Alkyl, (C3-C8)-cyclo-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl, (C2-C8)-Alkynyl oder (C6-C18)-Aryl und

R'' unabhängig voneinander für (C1-C8)-Alkyl, (C3-C8)-cyclo-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl oder (C2-C8)-Alkynyl oder für eine Kette X, wobei X die Bedeutung einer (C2-C12)-Alkylenkette oder (C2-C12)-Alkenylenkette hat, die die beiden Sauerstoffatome des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms und/oder die beiden Sauerstoffatome des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms miteinander verknüpft (Acetale (Ia)), steht,



15 dadurch gekennzeichnet,

dass man Verbindungen des Typs  $R-CO-CO-R'$  mit Alkoholen des Typs  $R''OH$  oder  $HO-X-OH$ , wobei R, R', R'' und X die zuvor genannte Bedeutung haben, kontinuierlich in einer Gegenstromapparatur zur Reaktion bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verbindung des Typs  $R-CO-CO-R'$  in flüssiger Form oder in Form einer Lösung in die Gegenstromapparatur eingespeist wird und die Verbindung  $R''OH$  bzw.  $HO-X-OH$  in die Gegenstromapparatur eingespeist wird, derart, dass der Dampf des Alkohols  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  der Verbindung des Typs  $R-CO-CO-R'$  in flüssiger Form oder in Form einer Lösung entgegen strömt.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Verbindung  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  in gasförmiger Form in die Ge-

genstromapparatur eingespeist wird, so dass die Verbindung  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  gasförmig der Verbindung des Typs  $R-CO-CO-R'$  in flüssiger Form oder in Form einer Lösung entgegenströmt.

- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Verbindung  $R-CO-CO-R'$  flüssig oder als Lösung und der Alkohol  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  flüssig in die Gegenstromapparatur eingespeist werden und in der Apparatur eine Verdampfung des Alkohols erfolgt, derart, dass der so erzeugte Dampf des Alkohols  $R''OH$  beziehungsweise  $HO-X-OH$  der flüssigen  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen  $R-CO-CO-R'$  oder deren Lösung entgegen strömt.

- 15 5. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Gegenstromapparatur ein Dünnschichtverdampfer, ein Fallfilmverdampfer, eine Reaktionskolonne oder eine Rührkesselskaskade eingesetzt wird.

- 20 6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktion in Abwesenheit oder in Gegenwart eines sauren oder eines basischen Katalysators durchgeführt wird.

- 25 7. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktion in Anwesenheit eines homogenen oder heterogenen Katalysators durchgeführt wird.

- 30 8. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Reaktion bei einer Temperatur von 20 bis 250 °C durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,

dass die Reaktion bei einem Druck von 20 mbar bis 20 bar durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass das molare Verhältnis von eingespeister Menge  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung R-CO-CO-R' zur Menge des eingespeisten Alkohols R-OH 1 : 2 bis 1 : 2000 beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass das molare Verhältnis von eingespeister Menge  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung R-CO-CO-R' zur Menge des eingespeisten Alkohols R-OH 1 : 8 bis 1 : 20 beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass das molare Verhältnis von eingespeister Menge  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung R-CO-CO-R' zur Menge des eingespeisten Alkohols HO-X-OH 1 : bis 1 : 1000 beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass das molare Verhältnis von eingespeister Menge  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindung R-CO-CO-R' zur Menge des eingespeisten Alkohols HO-X-OH 1 : 4 bis 1 : 10 beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass die bei der Reaktion auftretenden Nebenströme mittels Destillation isoliert und in den Prozess zurückgeführt werden.

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetalen von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel

5



wobei man diese durch kontinuierliche Reaktion von  $\alpha,\beta$ -Dicarbonylverbindungen  $R-CO-CO-R'$  mit Alkoholen  $R''OH$  oder  $HO-X-OH$  im Gegenstrom erhält.

